

D ntal curabl composition and artificial tooth

Patent Number: ☐ US6063830
Publication date: 2000-05-16
Inventor(s): DEGUCHI MIKITO (JP); SHIOI HIROYUKI (JP); NAGAFUJI AKIHIRO (JP)
Applicant(s): SHOFU KK (JP)
Requested Patent: ☐ DE19754442
Application Number: US19970985193 19971204
Priority Number(s): JP19960326579 19961206; JP19960326581 19961206
IPC Classification: A61K6/083; C08K3/34
EC Classification: A61K6/083, A61K6/083D, A61K6/09
Equivalents: ☐ GB2320029

Abstract

The present invention provides a dental curable material suitable for a production of an artificial teeth having a strong toughness, wear resistance, transparency and moldability, which comprises a silane-treated silica uniformly dispersed in urethane (meth)acrylate (a); said silica has a 1 to 85 nm, with at least one silane compound represented by the formula (1): $Y_nSiX_{4-n}(1)$ wherein Y is a hydrocarbon group or a reactive group containing a vinyl-polymerizable group; X is a hydrolyzable group; and n is an integer of 1, 2 or 3, and is uniformly dispersed in a urethane (meth)acrylate (b).

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 197 54 442 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
A 61 K 6/02
A 61 C 13/09
A 61 C 13/087
A 61 C 5/08

②1 Aktenzeichen: 197 54 442.8
②2 Anmeldetag: 8. 12. 97
④3 Offenlegungstag: 10. 6. 98

DE 197 54 442 A 1

③0 Unionspriorität:
8-326579 06. 12. 96 JP
8-326581 06. 12. 96 JP
⑦1 Anmelder:
Kabushiki Kaisha Shofu, Kyoto, JP
⑦4 Vertreter:
Vossius & Partner GbR, 81675 München

⑦2 Erfinder:
Deguchi, Mikito, Kyoto, JP; Shioi, Hiroyuki,
Higashiosaka, Osaka, JP; Nagafuji, Akihiro, Kyoto,
JP

⑤4 **Härtbare Zahnmasse und künstlicher Zahn**

⑤7 Die vorliegende Erfindung stellt ein härgbares Zahnmaterial bereit, das zur Herstellung künstlicher Zähne mit starker Zähigkeit, Verschleißbeständigkeit, Transparenz und Formbarkeit geeignet ist, umfassend ein mit Silan behandeltes Siliciumdioxid (a), das gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert ist; wobei das Siliciumdioxid 1 bis 85 nm aufweist, mit mindestens einer Silanverbindung der Formel (1):



in der Y ein Kohlenwasserstoffrest oder ein reaktiver Rest ist, der einen vinylpolymerisierbaren Rest enthält; X ein hydrolysierbarer Rest ist; und n eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3 ist, und gleichförmig in Urethan(meth)acrylat (b) dispergiert ist.

DE 197 54 442 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine härtbare Zahnmasse und einen künstlichen Zahn. Insbesondere betrifft sie eine härtbare Zahnmasse mit hoher Zähigkeit, Verschleißbeständigkeit, Transparenz, ausgezeichneter Anpaßbarkeit/physikalischen Eigenschaften gegenüber intraoraler Langzeitverwendung und insbesondere ausgezeichneter Formverarbeitbarkeit, die zur Herstellung eines künstlichen Zahns oder eines Zahnkronenrestaurationsmaterials geeignet ist. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Materialien für einen daraus hergestellten künstlichen Zahn und Materialien für den Zahn, die ausgezeichnet in der Formbarkeit sind.

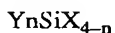
Als künstlicher Zahn und Zahnkronenrestaurationsharz wurden bis jetzt zum Beispiel (Meth)acrylatmaterialien, wie Methylmethacrylat (nachstehend als "MMA" abgekürzt) und Polymethylmethacrylat (nachstehend als "PMMA" abgekürzt), wegen ihrer Materialeigenschaften, insbesondere Transparenz, Formbarkeit, durchschnittlichen physikalischen Eigenschaften und wegen des günstigen Preises verwendet. Da jedoch das (Meth)acrylatmaterial schlechter in der mechanischen Festigkeit und der Verschleißbeständigkeit ist, entsteht bei der Verwendung als Gebiß das Problem, daß Verschleiß und Rauheit des Materials durch Abnutzung und Verschleiß durch die Zahnbürste verursacht werden.

Zur Verbesserung der Verschleißbeständigkeit und der Festigkeit wurden bis jetzt verschiedene Zahnverbundmaterialien, hergestellt durch Mischen eines polymerisierbaren Monomers mit einer anorganischen Verbindung, untersucht. In JP-A-48-29294/1973 wird zum Beispiel ein künstlicher Zahn mit ausgezeichneter Verschleißbeständigkeit durch Mischen eines kugelförmigen oder amorphen anorganischen Oxids (SiO_2) mit einem bestimmten Teilchendurchmesser (4.0 bis 40 μm) mit einem ungesättigten Polyester oder einem ethylenisch ungesättigten Monomer und Polymerisieren des entstandenen Gemisches erhalten. Jedoch entstehen, da die verwendete anorganische Verbindung großen Teilchendurchmesser aufweist und die polymerisierte Oberfläche des entstehenden Verbundmaterials rau ist, bei intraoraler Verwendung des Verbundmaterials z. B. Probleme der Verunreinigung und ästhetischen Eigenschaften. Wenn die Menge der zugegebenen anorganischen Verbindung erhöht wurde, konnte die Verschleißbeständigkeit verbessert werden, aber die Zähigkeit war verschlechtert und die Masse war kaum als künstlicher Zahn zu verwenden. Der polymerisierte Gegenstand ist trüb, und daher war es schwierig, den Farbton als künstlichen Zahn ausreichend zu reproduzieren. Wenn ein polymerisierbares polyfunktionelles Monomer insbesondere in bezug auf die Materialeigenschaften verwendet wird, wurde es schwierig, es mit dem (Meth)acrylatmaterial zu binden, und die Formverarbeitbarkeit war schlechter. Außerdem ist eine Hochleistungskraft zum Kneten des polymerisierbaren polyfunktionellen Monomers und der anorganischen Verbindung erforderlich, und eine Menge von Problemen verbleiben noch für die Massenherstellung.

JP-A-7-291817/1995 offenbart, daß ein gehärteter Gegenstand mit ausgezeichneter Transparenz und Verschleißbeständigkeit durch Polymerisieren einer Masse erhalten werden kann in der ein Siliciumdioxidpolymer, erhalten durch Hydrolyse oder Polykondensation einer bestimmten Silanverbindung in Gegenwart von kolloidalem Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 100 nm, dispergiert ist und ein Polymerisationsinitiator vermischt ist. Jedoch verursacht bei diesem Verfahren wenn PMMA mit einer Siliciumdioxiddispersion gemischt und gegossen wird, das gleichförmig in MMA dispergierte Siliciumdioxid manchmal eine Agglomeration. Es bleibt noch das Problem, daß das polymerisierte Material trüb und brüchig ist. Außerdem waren die physikalischen Eigenschaften eines polymerisierten Materials der Formulierung, die 20.0 bis 99.0 Gew.-% Siliciumdioxid-dispergiertes MMA, 0.99 bis 80.0 Gew.-% eines Polymers und 0 bis 28.6 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators oder eines polyfunktionellen (Meth)acrylats umfaßt nicht ausreichend als Zahnverbundmaterial, da es MMA als Hauptbestandteil enthält.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine härtbare Zahnmasse bereitzustellen, in der ein mit einer Silanverbindung behandelter anorganischer Füllstoff gleichförmig in einem feinen Zustand dispergiert ist, wobei einem künstlichen Zahn hohe Zähigkeit, Verschleißbeständigkeit, Transparenz und Formverarbeitbarkeit verliehen wird.

Diese Aufgabe wird durch eine härtbare Zahnmasse gelöst, die ein mit Silan behandeltes Siliciumdioxid umfaßt, das gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert ist (nachstehend als gleichförmig dispergiertes Siliciumdioxid (a) bezeichnet), das durch Behandeln eines kolloidalen Siliciumdioxids mit einer durchschnittlichen primären Teilchengröße von 1 bis 85 nm mit mindestens einer Silanverbindung der Formel (1) erhältlich ist:



in der Y ein Kohlenwasserstoffrest oder ein reaktiver Rest ist, der einen vinylpolymerisierbaren Rest enthält, X ein hydrolysierbarer Rest ist; und n eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3 ist, und gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert ist, und daraus hergestellte künstliche Zähne bereit.

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht eines Schneidezahns.

Fig. 2 ist eine schematische Ansicht eines Backenzahns.

Das gleichförmig dispergierte Siliciumdioxid (a) kann vorzugsweise 29–69 Gew.-%, stärker bevorzugt 45–65, Urethan(meth)acrylat, 10–70 Gew.-%, stärker bevorzugt 15–45 Gew.-%, kolloidales Siliciumdioxid und 1–30 Gew.-%, stärker bevorzugt 5–25 Gew.-%, mit Silanverbindungen umfassen.

Die durchschnittliche Teilchengröße des kolloidalen Siliciumdioxids beträgt etwa 1 bis 85 nm, stärker bevorzugt 1 bis 30 nm, als primären Durchmesser.

Bei der erfindungsgemäßen härtbaren Zahnmasse kann das Urethan(meth)acrylat zwei oder mehrere Urethangruppen und zwei oder mehrere Acryloylgruppen und/oder Methacryloylgruppen in einem Molekül enthalten, wie nachstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäße härtbare Zahnmasse kann 34 bis 68 Gew.-%, stärker bevorzugt 40–68 Gew.-%, gleichförmig dispergiertes Siliciumdioxid (a), 17–51 Gew.-%, vorzugsweise 26–51 Gew.-%, polymerisierbares Monomer (b), 15–20 Gew.-%, vorzugsweise 17–20 Gew.-%, Poly(alkyl(meth)acrylat) (c) umfassen und sie kann zusätzlich 0.1 bis 3.0 Gew.-%, vorzugsweise 0.3 bis 1.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a), (b) und (c), Polymerisationsinitiator (d) enthalten.

Die vorliegende Erfindung stellt weiter einen Zahn oder ein Zahnkronenrestaurationsmaterial, erhalten aus der vorste-

henden härtbaren Zahnmasse, bereit.

Die vorliegende Erfindung stellt weiter einen künstlichen Zahn bereit, der in Fig. 1 (ein Schneidezahn) und in Fig. 2 (ein Backenzahn) gezeigt ist. Der künstliche Zahn weist drei Teile auf, umfassend:

- (A) einen Zahnschmelzteil (1), umfassend (a) das gleichförmig dispergierte Siliciumdioxid, wie vorstehend erwähnt, (b) polymerisierbare Monomere, (c) Poly(alkyl(meth)acrylate) und (d) Polymerisationsinitiator, 5
- (B) einen Zahnbeinteil (2), umfassend die vorstehenden Bestandteile (b), (c), (d) und (e) eine oder mehrere Arten von homogenen Zusammensetzungen, in der die Poly(alkyl(meth)acrylate) (c) und Urethan(meth)acrylate homogen gemischt sind, und
- (C) einen Grundteil (3), umfassend die vorstehenden Bestandteile (b), (c) und (d). 10

Somit betrifft die vorliegende Erfindung einen künstlichen Zahn, bestehend aus einem Zahnschmelzteil, der gleichförmig dispergierte feine organische Füllstoffe enthält, die mit Silanverbindungen behandelt sind, der ausgezeichnet in der Zähigkeit, Verschleißbeständigkeit, Transparenz und Formbarkeit ist; einem Zahnbeinteil, umfassend homogene Zusammensetzungen, die ausgezeichnet in der Zähigkeit sind, in dem ein Polymer homogen mit Urethan(meth)acrylat gemischt ist, das weder Löslichkeit noch Quelleigenschaften gegenüber dem Polymer zeigt; und einen Grundteil, der ausgezeichnet in den Hafteigenschaften damit ist. 15

Der aus den vorstehenden Teilen bestehende künstliche Zahn zeigt nicht nur ausgezeichnetes Aussehen, Antischockeigenschaften, sondern auch Formbarkeit.

Die homogene Zusammensetzung (e), die einen Teil des Zahnbeinteils bildet, kann eine Zusammensetzung, die durch Umsetzung eines Isocyanats in homogener Lösung von Poly(alkyl(meth)acrylat) (c) und eines Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylats erhalten wird, oder eine Zusammensetzung sein, die durch Umsetzung eines Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylats in homogener Lösung von Poly(alkyl(meth)acrylat) (c) und eines Isocyanats erhalten wird. Oder die Zusammensetzung (e) kann ein Reaktionsprodukt sein, erhalten durch zuerst Umsetzen eines Polyols mit 2 bis 4 Hydroxylgruppen in homogener Lösung von Poly(alkyl(meth)acrylat) (c) und einem Isocyanat und dann Umsetzung des verbliebenen Isocyanats mit einem Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylat. In der vorliegenden Erfindung kann das Poly(alkyl(meth)acrylat) (c) ein Homopolymer oder ein Copolymer sein, und es wird manchmal einfach als "Polymer (c)" bezeichnet. 20 25

Gemäß dem vorstehenden Verfahren kann eine homogene Zusammensetzung hergestellt werden, in der ein Polymer (c) und ein Urethan(meth)acrylat, das weder Löslichkeit noch Quelleigenschaften gegenüber dem Polymer (c) zeigt, homogen gemischt sind. 30

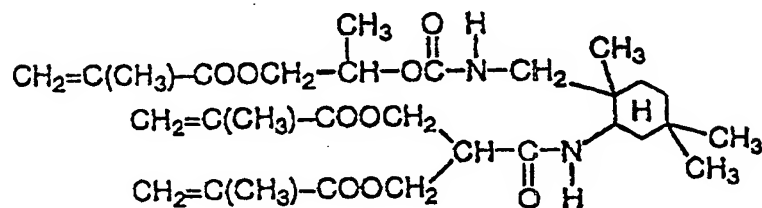
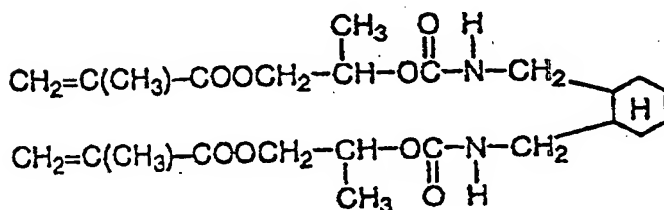
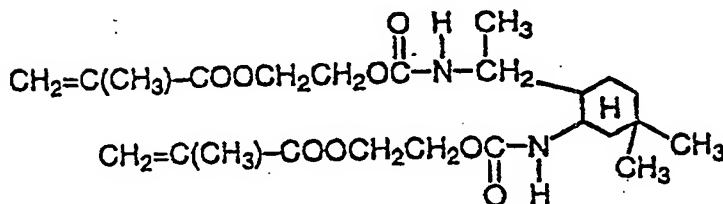
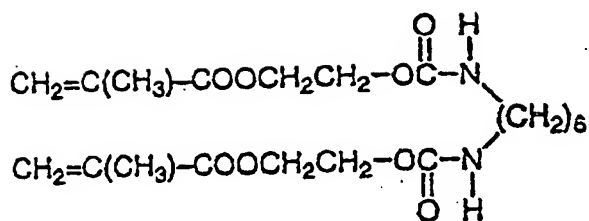
Um die erfindungsgemäße Masse zu polymerisieren, liegt die Polymerisationstemperatur vorzugsweise im Bereich von 50 bis 150°C. In diesem Fall wird ein Peroxidkatalysator vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der polymerisierbaren Verbindungen, zugegeben. Im Fall der Polymerisation durch ultraviolettes oder sichtbares Licht werden ein Beschleuniger und ein Photosensibilisator vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der härtbaren Zahnmasse zugegeben. Es ist auch möglich zusätzlich zu diesen Bedingungen unter einem Druck von 50 bis 400 kgf/cm² zu polymerisieren. 35

Das Merkmal der vorliegenden Erfindung ist folgendes. Genauer wird unter Verwendung eines in einem Lösungsmittel dispergierten kolloidalen Siliciumdioxids es möglich, Siliciumdioxid in einem Zustand zu dispergieren, daß der durchschnittliche Teilchendurchmesser kleiner als 0,1 µm ist, was bis jetzt als schwierig angesehen wurde, und es wird auch möglich, Siliciumdioxid in einem Matrixharz unter Aufrechterhalten des gleichförmig dispergierten Zustands zu dispergieren. Als Ergebnis kann ein gehärteter Gegenstand bereitgestellt werden, der keinen agglomerierten Füllstoff enthält, aber starke Zähigkeit. Verschleißbeständigkeit. Transparenz und Formverarbeitbarkeit aufweist. 40

Die erfindungsgemäße Masse weist auch das Merkmal auf, daß ein feindispersierter Zustand von Siliciumdioxid, der im Fall von herkömmlichem Material mit dispergiertem anorganischen Füllstoff nie erreicht wurde, für einen langen Zeitraum stabil ist. 45

Die vorstehenden Merkmale der vorliegenden Erfindung werden unter Verwendung eines mit Silan behandelten kolloidalen Siliciumdioxids und unter Verwendung eines Urethan(meth)acrylats als polymerisierbare Matrix, in der das mit Silan behandelte kolloidale Siliciumdioxid dispergiert ist, erhalten.

Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete Urethan(meth)acrylat weist mindestens zwei Acryloylgruppen und/oder Methacryloylgruppen und mindestens zwei Urethangruppen auf. Beispiele davon schließen 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxo-5,12-diaza-hexadecan-1,16-dioldimethacrylat (nachstehend als "UDMA" abgekürzt), 1,6-Bis[(2-phenoxy-2'-acryloxy)isopropoxy]isopropoxycarbonylamino]hexan (nachstehend als "UDA" abgekürzt) und 1,1,1-Tri[6[(1-acryloxy-3-phenoxy)isopropoxy]isopropoxycarbonylamino]hexylcarbamoxyloxymethyl]propan (nachstehend als "URO" abgekürzt) ein. Die Urethan(meth)acrylate der folgenden Strukturformeln: 50 55



sind ebenfalls bevorzugt. Diese Urethan(meth)acrylate können allein oder in Kombination verwendet werden. Die Hauptkette der Urethanbindung kann grundsätzlich einen aliphatischen, aromatischen oder alicyclischen Rest enthalten, aber vorzugsweise enthält die Hauptkette weder einen aromatischen noch alicyclischen Rest und die Seitenkette einen oder mehrere aliphatische, aromatische und/oder alicyclische Reste. Besonders bevorzugte Verbindungen sind UDMA, UDA und URO.

Der Begriff "Hauptkette" bedeutet einen Teil zwischen zwei Urethanbindungen und der Begriff "Seitenkette" bedeutet den Teil außerhalb der zwei Urethanbindungen.

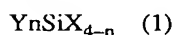
Bei der vorliegenden Erfindung ist es möglich, gegebenenfalls ein Monomer und/oder ein polyfunktionelles Monomer zusammen mit Urethan(meth)acrylat zu vermischen, die mit einem Urethan(meth)acrylat copolymerisierbar sind. Beispiele des polymerisierbaren Monomers schließen monofunktionelle Monomere mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung (z. B. MMA, (Meth)acrylsäureethylester, Methacrylsäure-2-hydroxyethylpropylester, (Meth)acrylsäureperfluorocylester und (Meth)acrylsäurehexafluorbutylester; und polyfunktionelle Monomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Bindungen (z. B. Ethylenglycoldi(meth)acrylat (nachstehend als "EG" abgekürzt), Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Butylenglycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat (nachstehend als "TMPT" abgekürzt) und 2,2-Bis[4-methacryloxyethoxyphenyl]propandi(meth)acrylat ein.

Wenn das vorstehende polymerisierbare Monomer vermischung wird, wird das monofunktionelle Monomer im polymerisierbaren Monomer in einer Menge im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf 40 bis 80 Gew.-% des Urethan(meth)acrylats (b), verwendet oder das polyfunktionelle Monomer wird in einer Menge von 20 Gew.-% oder weniger verwendet. Im Fall des Mischens mit dem Poly(alkyl(meth)acrylat) kann, wenn die Menge des monofunktionellen Monomers, wie MMA, geringer als 20 Gew.-% ist, die Formverarbeitbarkeit sich verschlechtern. Andererseits können, wenn die Menge größer als 50.0 Gew.-% ist, die physikalischen Eigenschaften schlechter sein.

Als bei der vorliegenden Erfindung für das gleichförmig dispergierte kolloidale Siliciumdioxid (a) verwendetes kolloidales Siliciumdioxid können verschiedene im Handel erhältliche Produkte verwendet werden. Der bevorzugte Teil

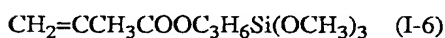
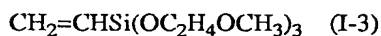
chendurchmesser des kolloidalen Siliciumdioxids beträgt 1 bis 85 nm. Als kolloidales Siliciumdioxid können verschiedene im Handel erhältliche Produkte verwendet werden, und Beispiele davon schließen die unter dem Warenzeichen Snowtex IPA-ST (hergestellt von Nissan Chemical Industries, Ltd.) vertriebenen (nachstehend als "IPA-ST" abgekürzt) (durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 10 bis 15 nm), OSCAL-1432 (hergestellt von Shokubai Kasei Kogyo Co., Ltd.) (durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 10 bis 20 nm) und OSCAL-1632 (hergestellt von Shokubai Kasei Kogyo Co., Ltd.) (durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 11 nm) ein (der hier verwendete Begriff "durchschnittliche Teilchengröße" bedeutet einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser der primären Teilchen). Das Dispersionsmedium des kolloidalen Siliciumdioxids ist nicht besonders beschränkt, aber Wasser, Methanol, Alkohole (z. B. Isopropylalkohol usw.), Cellosolve und Dimethylacetamide können verwendet werden. Besonders bevorzugte Dispersionsmedien sind Alkohole, Cellosolve und Wasser.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete kolloidale Siliciumdioxid wird mit der allgemeinen Formel (1) behandelt:



[in der Y einen Kohlenwasserstoffrest oder einen reaktiven Rest darstellt, der einen vinylpolymerisierbaren Rest enthält; X einen hydrolysierbaren Rest darstellt und n eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3 darstellt]. Beispiele des Kohlenwasserstoffrests schließen einen Alkylrest, insbesondere einen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und eine Phenylgruppe oder ein Gemisch davon ein. Beispiele des reaktiven Rests, der einen vinylpolymerisierbaren reaktiven Rest enthält, schließen eine Vinylgruppe, einen acrylischen Rest oder methacrylischen Rest oder ein Gemisch davon ein. Der hydrolysierbare Rest weist die Eigenschaft der Abspaltung in einem sauren Katalysator auf, und bestimmte Beispiele davon schließen einen Alkoxyrest, Methoxyalkoxyrest, Acetoxyrest und Phenylalkoxyrest ein.

Beispiele der Silanverbindung der allgemeinen Formel (1) schließen Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Methylphenyldiethoxysilan, Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Methoxyethyltriethoxysilan, Acetoxyethyltriethoxysilan, Methyltriacetoxyasilan, Methyltris(acryloxyethoxy)silan, Methyltris(methacryloxyethoxy)silan, β -Methacryloxyethyltrimethoxymethylsilan, γ -Acryloxypropylmethoxydimethylsilan, β -Methacryloxyethyltrimethoxymethylsilan, γ -Methacryloxypropylmethoxydimethylsilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinylmethoxydimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und p-Vinylphenyldimethoxysilan ein.



Die Silanverbindungen der vorstehenden Strukturformeln sind Methyltriethoxysilan (I-1), Phenyltrimethoxysilan (I-2), Vinyltris(β -methoxyethoxy)silan (I-3), Vinyltrimethoxysilan (I-4), Vinyltriethoxysilan (I-5) und γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan (I-6).

Diese Silanverbindungen können allein oder in Kombination verwendet werden. Ebenfalls kann eine Silanverbindung verwendet werden, in der Y einen Alkylrest und einen vinylpolymerisierbaren reaktiven Rest in einem Molekül aufweisen kann oder eine Silanverbindung, in der Y ein Alkylrest ist, in Kombination mit einer Silanverbindung verwendet werden, in der Y ein reaktiver Rest ist, der einen vinylpolymerisierbaren Rest enthält. Vorzugsweise wird die Silanverbindung, in der Y ein Alkylrest ist, in Kombination mit der Silanverbindung verwendet, in der Y ein reaktiver Rest ist, der einen vinylpolymerisierbaren Rest enthält. Stärker bevorzugt ist eine Silanverbindung, in der Y ein reaktiver Rest ist, der einen vinylpolymerisierbaren Rest enthält.

Gemäß der Silanbehandlung des kolloidalen Siliciumdioxids wird die Silanverbindung unter Verwendung eines sauren Katalysators hydrolysiert. Bei der Hydrolysereaktion kann ein Lösungsmittel zur Durchführung einer gleichmäßigen Reaktion verwendet werden. Das Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Lösungsmittel, das zum Verträglichmachen von Silanalkoholat als Reaktionsprodukt mit Wasser und einem Katalysator fähig ist. Beispiele des Lösungsmittels schließen Wasser, Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, tert-Butylalkohol, Pentanol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin und Ethylcellosolve ein. Unter ihnen sind Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol und Isopropylalkohol besonders bevorzugt. Die Silanverbindung im gemischten Zustand mit kolloidalem Siliciumdioxid im Lösungsmittel wird bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis etwa 120°C, vorzugsweise etwa Siedepunkt des Lösungsmittels, für 30 Minuten bis 24 Stunden, vorzugsweise etwa 1 bis 10 Stunden, hydrolysiert.

Die Menge der Silanverbindung der Strukturformel (I-1 oder I-2) beträgt vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 65 bis 98 Gew.-% des Gehalts des kolloidalen Siliciumdioxids, stärker bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 70 bis 98 Gew.-% des Gehalts des kolloidalen Siliciumdioxids.

Die Menge der Silanverbindung der Strukturformel (I-3, I-4, I-5 oder I-6) beträgt vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 65 bis 98 Gew.-% des Gehalts des kolloidalen Siliciumdioxids, stärker bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 70 bis 98 Gew.-% des Gehalts des kolloidalen Siliciumdioxids.

Bei Verwendung mindestens einer Verbindung der Strukturformel (I-1 oder I-2) in Kombination mit mindestens einer

Verbindung der Strukturformel (I-3, I-4, I-5 oder I-6) beträgt die Menge der Silanverbindung der Strukturformel (I-1 oder I-2) vorzugsweise 1 bis 34 Gew.-%, bezogen auf 65 bis 98 Gew.-% des Gehalts des kolloidalen Siliciumdioxids, und die Menge der Silanverbindung der Strukturformel (I-3, I-4, I-5 oder I-6) beträgt vorzugsweise 1 bis 34 Gew.-%.

Das gleichförmig dispergierte Siliciumdioxid (a), in dem ein mit Silan behandeltes Siliciumdioxid gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert wird, kann gemäß folgendem Verfahren hergestellt werden.

In eine Dispersion von kolloidalem Siliciumdioxid in einem Lösungsmittel wurden eine Silanverbindung und gegebenenfalls Wasser, Katalysatoren und dgl. gemischt und das Gemisch unter den vorstehend erwähnten Bedingungen umgesetzt, wobei ein kolloidales Siliciumdioxid erhalten wird, das mit der Silanverbindung an der Oberfläche behandelt ist, und dann wird Urethan(meth)acrylat gemischt. Um die homogene Dispersion wirksam durchzuführen, werden ein abnehmbarer Kolben, eine Dreieereinlaßabdeckung, Verbindungen, ein Quecksilberventil, ein Rührstab, ein Rührblatt, ein Trenntrichter, ein Kühler und eine Verriegelung (hergestellt von Kiriya Seisakusho Co.) vorzugsweise verwendet. Dann werden das Dispersionsmedium des kolloidalen Siliciumdioxids in der Dispersion und das hydrolysierte Produkt der Silanverbindung entfernt. Das Dispersionsmedium, Lösungsmittel und andere vergleichbar flüchtige Substanzen werden vorzugsweise unter vermindertem Druck entfernt. Stärker bevorzugt wird das flüchtige Lösungsmittel unter Zutropfen von Urethan(meth)acrylat zum Reaktionssystem durch einen Trenntrichter entfernt. Gemäß dem Verfahren kann die erfindungsgemäße gleichförmig dispergierte härtbare Zahnmasse hergestellt werden.

Bei der vorliegenden Erfindung bedeutet der Satz "mit Silan behandeltes Siliciumdioxid ist gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert", daß die Lichtdurchlässigkeit des gleichförmig dispergierten Siliciumdioxids (a) nach und vor dem Härten 80% oder mehr beträgt. Die Lichtdurchlässigkeit wird mit einem Spektrophotometer U-3200 (hergestellt von K.K. Hitachi Seisaku-sho) bei 750–380 nm bestimmt.

Die erfindungsgemäße härtbare Zahnmasse besteht hauptsächlich aus gleichförmig dispergiertem Siliciumdioxid (a), und die Elastizität und Zähigkeit der gehärteten Produkte werden weiter verbessert, und die Formbarkeit wird in großem Umfang verbessert, wenn etwa 34 bis 68 Gew.-%, stärker bevorzugt 40–68 Gew.-%, gleichförmig dispergiertes Siliciumdioxid (a), etwa 15–20 Gew.-%, stärker bevorzugt 17–20 Gew.-%, Polymer (c) und etwa 17–43 Gew.-%, stärker bevorzugt 30–43 Gew.-%, polymerisierbares Monomer (b), typischerweise MMA, und gegebenenfalls 17 Gew.-% oder weniger zusätzliches polyfunktionelles Monomer formuliert werden, so daß ein Hochleistungsnetzwerk weggelassen werden kann.

Die erfindungsgemäße härtbare Zahnmasse kann als künstlicher Zahn, als Gebißmaterial oder Gebißrestaurationmaterial nach Polymerisieren in einer geeigneten Form verwendet werden. Im Fall der Polymerisation der härtbaren Zahnmasse wird ein Polymerisationsinitiator beliebig gemäß der für jeden Zweck geeigneten Polymerisationsform gewählt. Um die härtbare Zahnmasse zu polymerisieren, liegt die Polymerisationstemperatur vorzugsweise im Bereich von 50 bis 150°C. In diesem Fall ist ein Peroxid als Polymerisationsinitiator wirksam und wird in einer Menge von 0.1 bis 3.0 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der härtbaren Zahnmasse, zugegeben. Als Peroxid sind Lauroylperoxid, Benzoylperoxid und 1,1-Bis-tert-butylperoxycyclohexanon bevorzugt. Im Fall der Polymerisation mit ultraviolettem Licht und sichtbarem Licht werden ein Photopolymerisationsinitiator und ein Reduktionsmittel in einer Menge von 0.2 bis 3.0 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der härtbaren Zahnmasse, zugegeben. Als Photopolymerisationsinitiator sind eine α -Diketonverbindung, Ketalverbindung und Anthrachinonverbindung bevorzugt, und Campherchinon als α -Diketonverbindung ist besonders bevorzugt. Als Reduktionsmittel ist ein primäres Amin, sekundäres Amin und tertiäres Amin wirksam und Dimethylaminoethyl als tertiäres Amin insbesondere bevorzugt. Es ist auch möglich, unter einem Druck von 50 bis 400 kgf/cm² zusätzlich zu diesen Bedingungen zu polymerisieren.

In das erfindungsgemäße härtbare Zahnmaterial können auch Zusätze, wie z. B. Pigmente, Farbstoffe, UV-Absorptionsmittel, Hitzestabilisatoren und Fluoreszenzmittel eingemischt werden, sofern die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht nachteilig beeinträchtigt wird.

Konkrete Beispiele des für einen Bestandteil der erfindungsgemäßen gehärteten Zusammensetzung verwendeten polymerisierbaren Monomers (b) sind ein monofunktionelles Monomer mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung, zum Beispiel MMA, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurebutylester und Methacrylsäure-2-hydroxyethylester (nachstehend als 2-HEMA bezeichnet), ein polyfunktionelles Monomer mit zwei oder mehreren ethylenisch ungesättigten Bindungen, zum Beispiel Ethylenglycoldi(meth)acrylat (nachstehend als EG bezeichnet), Triethylenglycoldi(meth)acrylat (nachstehend als TG bezeichnet), Trimethylolpropantrimethacrylat (nachstehend als TMPT bezeichnet); und ein Reaktionsprodukt von Phosphonitrilchlorid und Methacrylsäure-2-hydroxyethylester (nachstehend als PPZ bezeichnet), 2,2-Bis[4-methacryloxyphenyl]propanedi(meth)acrylat (nachstehend als D-2.6E bezeichnet) und Urethan(meth)acrylat, wie UDMA. Bevorzugte Verbindungen sind MMA, 2-HEMA, EG, TG, TMPT, D-2.6E und UDMA, und stärker bevorzugt sind MMA, EG, TG und TMPT.

Ein Poly(alkyl(meth)acrylat), das im vorstehend erwähnten Monomer (b) quellbar ist, wird als Polymer (c) gewählt, das als Bestandteil der härtbaren Zusammensetzung und des Zahnschmelzteils (A) der vorliegenden Erfindung verwendet wird, das Homopolymere oder Copolymere von PMMA und Polyethylmethacrylat (nachstehend als PEMA bezeichnet) einschließt. Es sind Hybridpolymerteilchen eingeschlossen, von denen der Kern ein vernetztes Poly(alkyl(meth)acrylat) ist und die Schale eines oder mehrere Polymere von z. B. PMMA und PEMA ist. Das Polymer (c) weist vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht von 100 000 bis 1 000 000, stärker bevorzugt 200 000 bis 1 000 000, und eine durchschnittliche Teilchengröße von 1 bis 100 μ m, stärker bevorzugt 1–75 μ m, auf.

Der Zahnbeinteil (B), der die Mittelschicht des künstlichen Zahns mit drei Teilen gemäß der vorliegenden Erfindung bildet, umfaßt Monomere (b), Poly(alkyl(meth)acrylat) (c), Polymerisationsinitiator (d) und eine oder mehrere Arten der homogenen Zusammensetzung (e) des Polymers (c) und des Urethan(meth)acrylats.

Das vorstehende Urethan(meth)acrylat zeigt inhärent weder Löslichkeit noch Quelleigenschaften gegenüber dem erfindungsgemäßen Poly(alkyl(meth)acrylat) (c). Die härtbare Masse, in der ein solches Urethan(meth)acrylat und Poly(alkyl(meth)acrylat) homogen gemischt sind, bildet eine klare gemischte Lösung mit hoher Viskosität, und Poly(alkyl)methacrylateilchen werden nicht sichtbar in der Lösung beobachtet, und das Poly(alkyl(meth)acrylat) scheidet sich innerhalb mehrerer Tage nicht wesentlich ab.

Das gleiche Monomer, Polymer und der gleiche Polymerisationsinitiator oder verschiedene wie im Zahnschmelzteil verwendet können für den Zahnbeinteil verwendet werden. Vorzugsweise werden die gleichen verwendet.

In der vorliegenden Erfindung wird die Zusammensetzung, in der das Urethan(meth)acrylat, das weder Löslichkeit noch Quelleigenschaften gegenüber dem Poly(alkylmethacrylat) (c) zeigt, homogen vermischt ist, durch Umsetzung einer Isocyanatverbindung in einer Lösung mit homogener Phase von Poly(alkylmethacrylat) (c) und einer Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylatverbindung oder durch Umsetzung eines Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylats mit Isocyanat in einer Lösung mit homogener Phase eines Polymers (c) und einer Isocyanatverbindung in umgekehrter Reihenfolge erhalten.

In der entstehenden Zusammensetzung ist das Urethan(meth)acrylat homogen im molekularen Maßstab im Poly(alkylmethacrylat) (c) vermischt. Eine solche Zusammensetzung weist hohe Transparenz auf, und die gehärtete Zusammensetzung weist ein Merkmal wie erhöhte Vernetzungsdichte, Verbesserung der Schichtstruktur und Erhöhung der Festigkeit der Bindung zwischen den Schichten auf.

Das in der Zusammensetzung verwendete Poly(alkylmethacrylat), in dem das Urethan(meth)acrylat, das weder Löslichkeit noch Quelleigenschaften gegenüber dem Poly(alkylmethacrylat) zeigt, homogen vermischt ist, ist PMMA oder PEMA mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 000 bis 1 000 000 und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 75 μm . Es ist möglich, das Verfahren der Verwendung von PEMA und/oder PMMA auf Poly(alkylmethacrylat) anzuwenden. Diese Poly(alkylmethacrylate) können in irgendeinem aliphatischen Isocyanat alicyclischen Isocyanat und aromatischen Isocyanat, wie Hydroxylgruppen enthaltendem (Meth)acrylat, Trimethylhexamethylendiisocyanat (nachstehend "TMDI" abgekürzt), gelöst oder mit ihnen gequollen werden. Das heißt das vorstehende Poly(alkylmethacrylat) wird homogen durch Mischen mit der Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylatverbindung oder Isocyanatverbindung gequollen oder gelöst, wobei eine hochviskose transparente gemischte Lösung gebildet wird.

Die Zusammensetzung, in der das Urethan(meth)acrylat, das weder Löslichkeit noch Quelleigenschaften gegenüber dem Polyalkylmethacrylat zeigt, homogen vermischt ist, kann mit folgenden Verfahren erhalten werden. Zum Beispiel wird ein Hydroxylgruppen enthaltendes (Meth)acrylat, wie 2-HEMA, in einen Kolben eingebracht und nach Einblasen von Stickstoffgas das (Meth)acrylat auf 40 bis 50°C erhitzt. Unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 80 Upm wird ein Poly(alkylmethacrylat) in kleinen Portionen zugegeben und dann vollständig gequollen/gelöst.

Dann wird ein allgemein in der Synthese von Urethan verwendeter Zinnkatalysator darin gelöst und nach Lösen die Atmosphäre im Kolben durch Sauerstoffgas ersetzt. Unter Einblasen des Gases wird eine Isocyanatverbindung, wie TMDI, innerhalb 2 bis 3 Stunden zugetropft. Normalerweise wird eine kleine Überschußmenge des Diisocyanats verwendet. Nach vollständigem Zutropfen wird das Gemisch auf $70 \pm 1^\circ\text{C}$ erhitzt, um das gewünschte Produkt zu erhalten.

Das gewünschte Produkt kann auch durch Einbringen von TMDI in den Kolben und Zugabe eines Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylats, wie 2-HEMA, in umgekehrter Reihenfolge hergestellt werden.

Bei Verwendung des Polyisocyanats mit einem Isocyanat am Ende, das durch Umsetzung eines Polyols mit einem Überschuß Diisocyanat erhalten wurde, wird ein mehrwertiger Alkohol (Zahl der Hydroxylgruppen: 2 bis 4) in einer Lösung mit homogener Phase eines Polymers und Isocyanats umgesetzt und dann kann die reaktive endständige Isocyanatgruppe mit dem Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylat umgesetzt werden.

Die Menge des zugegebenen Polymers beträgt geeigneterweise 5.2 bis 47 g, bezogen auf 1 mol der Isocyanatverbindung, wie UDMA.

Geeignete Beispiele des bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylats schließen 2-HEMA, Methacrylsäure-3-hydroxypropylester, Methacrylsäure-4-hydroxybutylester, Methacrylsäure-5-hydroxypentylester, Methacrylsäure-6-hydroxyhexylester, Methacrylsäure-2-hydroxy-3-phenyloxypropylester (nachstehend als "2-HPPA" abgekürzt), Acrylsäure-2-hydroxyethylester, Acrylsäure-3-hydroxypropylester, vorzugsweise 2-HEMA, 2-HPPA und Methacrylsäure-3-hydroxypropylester, stärker bevorzugt 2-HEMA und 2-HPPA, ein.

Andererseits schließen geeignete Beispiele der Isocyanatverbindung Trimethylhexamethylendiisocyanat (nachstehend "TMDI" abgekürzt), Hexamethylendiisocyanat (nachstehend "HMDI" abgekürzt), Bisphenol-A-Diisocyanat Dicyclohexyldimethylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat (nachstehend als "IPDI" abgekürzt), Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Naphthalindiisocyanat, vorzugsweise TMDI, HMDI und IPDI, stärker bevorzugt TMDI und HMDI, ein.

Es ist auch möglich, ein Polyisocyanat mit einer Isocyanatgruppe am Ende zu verwenden, das durch Umsetzung eines Polyols mit einem Überschuß Diisocyanat erhalten wurde. Beispiele des Polyols schließen Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,1,1-Trimethylolpropan und Glycerin ein. Als Diisocyanat können die vorstehend beschriebenen verwendet werden, ohne daß sie irgendwelche Probleme verursachen.

Wenn die den Zahnschmelzteil, Zahnbeinteil und Grundteil bildenden Polymere jeweils hergestellt werden, können Polymerisationsinitiatoren, die für Polymerisationsverfahren der jeweiligen Polymere geeignet sind, beliebig gewählt werden. Um die Polymere für den Zahnschmelzteil, Zahnbeinteil und Grundteil herzustellen, beträgt die Polymerisationstemperatur vorzugsweise 30 bis 150°C. Als Polymerisationsinitiator sind Peroxide geeignet, die in einer Menge von 0.1 bis 3.0 Gew.-Teilen, stärker bevorzugt 0.3 bis 1.5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des gleichförmig dispergierten Siliciumdioxids (a), des polymerisierbaren Monomers (b) und der homogenen Zusammensetzung (e) aus Poly(alkyl(meth)acrylat) und Urethan(meth)acrylat, verwendet werden.

Als Peroxide sind Lauroylperoxid, Benzoylperoxid, 1,1-Bis-tert-butylperoxycyclohexan bevorzugt. Im Fall der Durchführung der Polymerisation durch ultraviolette Licht oder sichtbares Licht können ein Photopolymerisationsinitiator und/oder Reduktionsmittel in einer Menge von 0.2 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der vorstehenden Bestandteile (a), (b) und (e), verwendet werden. Als Photopolymerisationsinitiator können α -Diketonverbindungen, wie Campherchinon (nachstehend als "CQ" bezeichnet), Ketalverbindungen und Anthrachinonverbindungen verwendet werden. Besonders bevorzugte Photopolymerisationsinitiatoren sind CQ. Als Reduktionsmittel sind primäre Amine, sekundäre Amine oder tertiäre Amine wirksam, insbesondere Dimethylaminoethylmethacrylat, ein ter-

tiäres Amin, ist bevorzugt. Die Polymerisation kann unter einem Druck von 50 bis 4000 kgf/cm² durchgeführt werden.

Andere Zusätze, wie Polymerisationsbeschleuniger, UV-Absorptionsmittel, Fluoreszenzmittel, Pigmente und Trübungsmittel, können im Zahnschmelzteile, Zahnbeinteil bzw. Grundteil zugegeben werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele veranschaulicht, die die vorliegende Erfindung nicht beschränken.

[Herstellung des gleichförmig dispergierten Siliciumdioxids]

Gleichförmig dispergiertes Siliciumdioxid 1 (SM-1)

10 Zu 600 g kolloidalem Siliciumdioxid des Isopropylalkoholdispersionstyps (Siliciumdioxidgehalt: 30 Gew.-%) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 10 bis 15 nm und einer Viskosität von 3 bis 20 cps (20°C), Warenzeichen [Snowtex IPA-ST (hergestellt von Nissan Chemical Industries, Ltd.), nachstehend als "IPA-ST" abgekürzt] wurden 67.2 g γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 18.0 g einer 0.01 N Salzsäure gegeben und das Gemisch auf 70°C er-
 15 hitzt. Eine Stunde nach Erhitzen wurde die Reaktionslösung filtriert und das auf Reaktionslösungsebene abgeschiedene Siliciumdioxid entfernt. Dann wurde die Reaktionslösung leicht unter Zugabe von 360.0 g UDMA gerührt und der flüchtige Gehalt bei 40°C unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein mit Silan behandeltes Siliciumdioxid, das gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert ist, (nachstehend "SM-1" abgekürzt) erhalten wurde. Die Durchlässigkeit dieser Zusammensetzung bei 380 bis 780 nm wurde mit einem Photometer gemessen. Als Ergebnis zeigte die Zusam-
 20 mensetzung eine nicht geringere Durchlässigkeit als 90%. Nach Polymerisation der Zusammensetzung wurde die Durchlässigkeit genauso gemessen. Als Ergebnis betrug sie 89.0%. Diese Ergebnisse zeigen, daß das kolloidale Siliciumdioxid gleichförmig als primäre Teilchen dispergiert ist. Der Feststoffgehalt (SiO₂), berechnet aus dem Aschegehalt nach Verbrennen von SM-1 in einem Tiegel, betrug 29.3 Gew.-%.

25 Gleichförmig dispergiertes Siliciumdioxid (SM-2)

Zu 600 g IPA-ST wurden 33.6 g γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 33.6 g Phenyltrimethoxysilan und 18.0 g 0.01 N Salzsäure gegeben und das Gemisch auf 70°C erhitzt. Eine Stunde nach Erhitzen wurde die Reaktionslösung filtriert und das auf Reaktionslösungsebene abgeschiedene Siliciumdioxid entfernt. Dann wurde die Reaktionslösung leicht unter Zugabe von 360.0 g UDMA gerührt und der flüchtige Gehalt bei 40°C unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein mit Silan behandeltes Siliciumdioxid, (gleichförmig) dispergiert in Urethan(meth)acrylat, (nachstehend als "SM-2" abgekürzt) erhalten wurde. Die Durchlässigkeit bei 380 bis 780 nm dieser Zusammensetzung wurde mit einem Photometer gemessen. Als Ergebnis zeigte die Zusammensetzung eine Durchlässigkeit von nicht weniger als 90%. Nach Polymerisation der Zusammensetzung wurde die Durchlässigkeit genauso gemessen. Als Ergebnis betrug sie 89.2%. Diese Ergebnisse zeigen, daß das kolloidale Siliciumdioxid gleichförmig als primäre Teilchen dispergiert ist. Der Feststoffgehalt (SiO₂), berechnet aus dem Aschegehalt nach Verbrennen von SM-2 in einem Tiegel, betrug 29.0 Gew.-%.

Beispiele 1 und 2

40 Zum vorstehend erhaltenen SM-1 (Bsp. 1) oder SM-2 (Bsp. 2) wurden jeweils 0.6 Gew.-% Benzoylperoxid (nachstehend als "BPO" abgekürzt) gegeben und in einem Mörser gemischt. Nach Mischen wurde ein Entgasen in einem Exsikkator durchgeführt und die Atmosphäre durch Stickstoffgas ersetzt. Das Verfahren wurde dreimal wiederholt. Das Gemisch wurde so in eine Form eingebracht, daß keine Blasen entstanden, bei 75°C unter einem Druck von 500 bis 1000 kgf/cm² 5 Minuten polymerisiert und dann 5 Minuten abgekühlt. Das Verfahren wurde zweimal wiederholt. Die
 45 Polymerisation wurde 5 Minuten bei 125°C durchgeführt, gefolgt von 10 Minuten Polymerisation bei 135°C, und nach vollständiger Polymerisation wurde die entstandene Masse 8 Stunden bei 100°C gehärtet. Dann wurden die physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Biegefestigkeit, Durchlässigkeit und Verschleißverhältnis, gemessen. Die Ergebnisse sind jeweils in Tabelle 1 aufgeführt.

50 Beispiele 3 bis 11

SM-1 oder SM-2 wurde mit MMA, EG und TMPT im in Tabelle 1 aufgeführten Verhältnis gemischt. Zum Gemisch wurden jeweils 0.6 bis 1.0 Gew.-% BPO gegeben, um eine Monomerzusammensetzung zu erhalten. Dann wurde die Monomerzusammensetzung mit Polymethylmethacrylat (Gewichtsmittel des Molekulargewichts: 400 000, durchschnittliche Teilchengröße: etwa 20 μ m, nachstehend als "PMMA-1" abgekürzt) als Polymer im in Tabelle 1 aufgeführten Gewichtsverhältnis gemischt.

Als Verfahren des Mischens der Monomerzusammensetzung mit PMMA-1 können Verfahren, wie (1) Mörsermischen, (2) Behältermischen und (3) Kugelmühlmischen, verwendet werden. Bei der vorliegenden Erfindung wurde das Mischen unter Verwendung einer Laborplanetenkugelmühle "P-5" (hergestellt von Fritch Japan Co., Ltd.) durchgeführt.
 60 Das Mischverhältnis ist folgendes: Monomer (17 g) und Polymer (3 g). Die Mischbedingungen sind folgende: Raumtemperatur, 100 Upm, Mischdauer 60 Minuten und 4 Steine (10 mm Durchmesser).

Nachdem das PMMA-1 gequollen war, wurde das Gemisch vorbereitend in eine Form unter 20 bis 80 kgf/cm² für 5 Minuten gepreßt, bei 90°C unter einem Druck von 100 bis 300 kgf/cm² für 5 Minuten polymerisiert und dann 5 Minuten abgekühlt. Das Verfahren wurde zweimal wiederholt. Dann wurde die Polymerisation 10 Minuten bei 135°C durchgeführt und nach vollständiger Polymerisation wurde die entstandene Masse 8 Stunden bei 100°C gehärtet. Dann wurden die Härte, Biegeeigenschaften (z. B. Festigkeit, Energie und Modul), Durchlässigkeit und das Verschleißverhältnis gemessen. Die Ergebnisse sind jeweils in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiele 12 und 13

SM-1 oder SM-2 (75.5 Gew.-%) wurde mit MMA (20.0 Gew.-%) gemischt. Zum entstandenen Gemisch wurden 1.4 Gew.-% Methacrylsäuredimethylaminoethylester und 0.7 Gew.-% Campherchinon gegeben, um eine Monomerzusammensetzung zu erhalten.

Dann wurden 80.0 Gew.-% der Monomerzusammensetzung wie in Beispiel 3 mit 20.0 Gew.-% PMMA-1 gemischt.

Nach Quellen wurde das Gemisch vorbereitend in eine Form für 5 Minuten unter 20 bis 80 kgf/cm² gepreßt. Nach Entfernen der oberen Form wurde die entstandene Masse durch Einstrahlen von sichtbarem Licht vom oberen Teil für 60 Sekunden photopolymerisiert. Die Bewertung wurde wie in den Beispielen 3 bis 11 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Quarzfüllstoff "Aerogyl OX-50" (hergestellt von Nippon Aerogyl Co., Ltd., durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 40 nm) wurde mit UDMA (70 Gew.-%) in einem Mörser gemischt, gefolgt von Entgasen, wobei eine Siliciumdioxiddispersion (nachstehend "UDM30A" abgekürzt) erhalten wurde. In bezug auf die entstandene Dispersion war die Dispergierbarkeit heterogen, da der Quarzfüllstoff agglomeriert. Wie in den Beispielen 1 bis 11, außer Verwendung dieser Siliciumdioxiddispersion statt SM-1 wurde eine Zusammensetzung hergestellt und gehärtet und dann wie in den Beispielen 1 bis 13 beurteilt. Der gehärtete Artikel war durchscheinend weiß und trüb. In bezug auf die physikalischen Eigenschaften waren die Biegefestigkeit und die Biegeenergie gering, und die Zähigkeit war schlechter. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

Zu 30 Gew.-% Quarzfüllstoff "Aerogyl OX-50" (hergestellt von Nippon Aerogyl Co., Ltd., durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 40 nm) wurden 11.2 Gew.-% γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan gegeben gefolgt von Mischen in einem Mörser. Nach Mischen wurden 60 Gew.-% UDMA zugegeben, gefolgt von Mischen in einem Mörser und weiter Entgasen, wobei eine Siliciumdioxiddispersion (nachstehend "UDM30B" abgekürzt) erhalten wurde. In bezug auf die erhaltene Dispersion war die Dispergierbarkeit heterogen, da der Quarzfüllstoff agglomeriert. Wie in den Beispielen 1 bis 11 außer Verwendung der Siliciumdioxiddispersion statt SM-1 wurde eine Zusammensetzung hergestellt und gehärtet und dann wie in den Beispielen 1 bis 13 beurteilt. Der gehärtete Artikel war durchscheinend weiß und trüb. In bezug auf die physikalischen Eigenschaften waren die Biegefestigkeit und die Biegeenergie gering, und die Zähigkeit war schlechter. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

Zu 30 Gew.-% eines Quarzfüllstoffs "Aerogyl OX-50" (hergestellt von Nippon Aerogyl Co., Ltd., durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 40 nm) wurden 5.6 Gew.-% γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 5.6 Gew.-% Phenyltrimethoxysilan gegeben, gefolgt von Mischen in einem Mörser. Nach Mischen wurden 60 Gew.-% UDMA zugegeben, gefolgt von Mischen in einem Mörser und weiter Entgasen, wobei eine Siliciumdioxiddispersion (nachstehend "UDM30C" abgekürzt) erhalten wurde. In bezug auf die erhaltene Dispersion war die Dispergierbarkeit heterogen, da der Quarzfüllstoff agglomeriert. Wie in den Beispielen 1 bis 13, außer Verwendung dieser Siliciumdioxiddispersion statt SM-1 wurde eine Zusammensetzung hergestellt und gehärtet und dann wie in den Beispielen 1 bis 13 beurteilt. Der gehärtete Artikel war durchscheinend weiß und trüb. In bezug auf die physikalischen Eigenschaften waren die Biegefestigkeit und die Biegeenergie gering, und die Zähigkeit war schlechter. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 4

Zu 30 Gew.-% eines Quarzfüllstoffs "Aerogyl OX-50" (hergestellt von Nippon Aerogyl Co., Ltd., durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 40 nm) wurden 11.2 Gew.-% γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan gegeben und eine Silanbehandlung mit einem normalen Verfahren durchgeführt und weiter 60 Gew.-% UDMA zugegeben. Nach Mischen in einem Mörser wurde ein Entgasen durchgeführt, wobei eine Siliciumdioxiddispersion (nachstehend als "UDM30D" abgekürzt) erhalten wurde. Wie in den Beispielen 1 bis 9 außer Verwendung dieser Siliciumdioxiddispersion statt SM-1 wurde eine Masse hergestellt und gehärtet, und dann wie in den Beispielen 1 bis 9 beurteilt. Der gehärtete Artikel war durchscheinend weiß und trüb. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Monomierzusammensetzung (Gew.-%)					Polymer (Gew.-%)	Härte Knoop	Biege- eigenschaften		Durchläs- sigkeit Y	Versleiß- verhältnis Z
	MMA	EG	THPT	SM-1	SM-2			Festigkeit MPa	Energie g-cm		
Beispiel 1				100		0.0	31.2	112.53		89.0	0.35
Beispiel 2					100	0.0	31.2	114.26		89.2	0.34
Beispiel 3	25.5			59.5		15.0	20.5	128.44	611.10	80.5	1.23
Beispiel 4	17.0			68.0		15.0	20.9	124.84	570.19	80.3	1.26
Beispiel 5	25.5				59.5	15.0	20.9	122.45	550.25	84.3	1.11
Beispiel 6	25.5			34.0	25.5	15.0	19.4	120.63	594.66	84.5	1.25
Beispiel 7	17.0			34.0	34.0	15.0	22.0	129.89	642.37	84.6	1.19
Beispiel 8	17.0			51.0	17.0	15.0	20.9	122.45	550.25	84.3	1.24
Beispiel 9	42.5		8.5	34.0		15.0	21.9	119.73	540.06	84.3	1.38
Beispiel 10	42.5		8.5		34.0	15.0	22.0	119.50	500.25	84.9	1.30
Beispiel 11	25.5	8.5	8.5	42.5		15.0	22.2	110.50	335.62	83.3	1.11
Beispiel 12	20.0			60.0		20.0	20.5	122.43	543.26	81.2	1.35
Beispiel 13	20.0				60.0	20.0	20.6	121.02	520.25	80.0	1.38
Vergleichs- beispiel 1	25.5		UDM30A 59.5			15.0	20.8	73.61	86.65	67.9	2.75
Vergleichs- beispiel 2	25.5		UDM30B 59.5			15.0	20.9	75.45	90.24	65.6	2.05
Vergleichs- beispiel 3	25.5		UDM30C 59.5			15.0	20.2	72.40	84.35	65.8	1.95
Vergleichs- beispiel 4	25.5		UDM30D 59.5			15.0	21.2	103.02	206.82	55.1	1.97

Vergleichsbeispiele 5 bis 13

Die wie im in der japanischen Patentveröffentlichung Kokai Nr. 291817/1995 beschriebenen Bezugsbeispiel 1 hergestellte Siliciumdioxiddispersion (nachstehend "MMA50" abgekürzt), EG, TMP und UDMA wurden in in Tabelle 2 gezeigten Anteilen gemischt und dann 0.6 Gew.-% BPO im Gemisch zugegeben, um eine Monomierzusammensetzung zu erhalten. Die Monomierzusammensetzung wurde mit einem Polymer Polymethylmethacrylat "Acrycon AC" (hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd., nachstehend "PMMA-2" abgekürzt) oder einem Polymer Polymethylmethacrylat (Gewichtsmittel des Molekulargewichts: 1 000 000, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: etwa 8 µm) (nachstehend "PMMA-3" abgekürzt) im in Tabelle 2 aufgeführten Gewicht gemischt.

Verfahren zur Herstellung der Siliciumdioxiddispersion (MMA50)

Zu 200 g in Isopropylalkohol dispergiertem kolloidalem Siliciumdioxid (Warenzeichen: OSCAL-1432, hergestellt von Shokubai Kasei Kogyo Co., Ltd.) (Siliciumdioxidgehalt: 30 Gew.-%, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 15 nm) wurden 5.2 g Trimethylmethoxysilan und 5.0 g einer wäßrigen 0.01 N Salzsäurelösung gegeben, gefolgt von Erhitzen auf 50°C. Eine Stunde nach Erhitzen wurde Methacrylsäuremethylester zugegeben und MMA mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Geschwindigkeit der Abdestillation des flüchtigen Bestandteils unter Abdestillieren des flüchtigen Bestandteils bei 40°C unter vermindertem Druck unter Verwendung eines Rotationsverdampfers zugegeben. Schließlich wurde das Lösungsmittel vollständig durch MMA ersetzt, um das Gesamtgewicht auf 120 g einzustellen, gefolgt von Konzentrieren, um eine Siliciumdioxiddispersion zu erhalten (MMA50).

Nachdem PMMA-2 mit dem Monomer gequollen war, wurde die Zusammensetzung vorbereitend in eine Form unter 20 bis 80 kgf/cm² für 5 Minuten gepreßt; für 5 Minuten bei 80°C unter 100 bis 300 kgf/cm² polymerisiert und dann 5 Minuten abgekühlt. Das Verfahren wurde zweimal wiederholt. Dann wurde die Polymerisation 10 Minuten bei 120°C unter dem gleichen Druck durchgeführt und nach vollständiger Polymerisation die entstandene Masse 8 Stunden bei 100°C gehärtet. Dann wurden die Härte, Biegeeigenschaften (z. B. Festigkeit und Energie), Durchlässigkeit und Verschleißverhältnis gemessen. Die Ergebnisse sind jeweils in Tabelle 2 aufgeführt.

In allen Vergleichsbeispielen 5 bis 13 waren die Biegefestigkeit und Biegeenergie gering und die Zähigkeit schlechter. Der gehärtete Artikel war trüb.

Tabelle 2

	Monomierzusammensetzung (Gew.-%)				Polymer (Gew.-%)	Härte Knoop	Biege- eigenschaften		Durchläs- sigkeit Z	Verschleiß- verhältnis Z
	PMMA 50	EG	TMPT	UDMA			Festigkeit MPa	Energie g-cm		
Vergleichs- beispiel 5	50.0				PMMA-2 (50.0)	18.3	50.95	44.81	70.3	2.23
Vergleichs- beispiel 6	50.0				PMMA-3 (50.0)	18.0	80.79	133.93	66.3	2.41
Vergleichs- beispiel 7	40.0			10.0	PMMA-2 (50.0)	19.3	62.38	64.30	66.4	2.55
Vergleichs- beispiel 8	40.0			10.0	PMMA-3 (50.0)	18.6	92.60	167.57	65.7	2.41
Vergleichs- beispiel 9	25.0	1.7		6.7	PMMA-2 (66.7)	17.3	76.77	100.95	65.0	2.58
Vergleichs- beispiel 10	37.5	2.5		5.0	PMMA-3 (50.0)	19.7	89.97	186.82	65.5	2.35
Vergleichs- beispiel 12	23.3	3.3		6.7	PMMA-2 (66.7)	17.3	70.66	75.25	66.0	2.45
Vergleichs- beispiel 13	35.0		5	10.0	PMMA-3 (50.0)	21.4	92.09	163.61	68.8	2.05

[Beurteilung des Formmaterials]

Messung der Härte

Die Knoop-Härte nach 24 Stunden Lagerung in Wasser bei 50°C wurde unter Verwendung eines Härtetesters DMH-2 (hergestellt von Matsuzawa Seiki Co., Ltd.) gemessen; Die Last betrug 25 g. 5

Messung der Biegefestigkeit

Eine Probe (2 mm Breite × 2 mm Dicke × 25 mm Länge) wurde unter Verwendung von Autograph AG5000B (hergestellt von Simazu Seisaku-sho) hergestellt und die Festigkeit (maximale Biegefestigkeit) und Energie (Splitterenergie) nach 24 Stunden Lagern in Wasser bei 50°C gemessen. Die Zahl der Proben betrug 5. Die Meßbedingungen waren wie folgt: Abstand zwischen den Stützen: 20 mm, Kreuzkopfgeschwindigkeit: 1 mm/min. 10

Durchlässigkeit

Die Durchlässigkeit des Teststücks (Durchmesser 40 mm, Dicke 3 mm) wurde bei einer Wellenlänge im Bereich von 780 bis 380 nm unter Verwendung eines Spektrophotometers U-3200 (hergestellt von Hitachi Corp.) gemessen. 15

Abriebmenge

Die Abriebmenge nach Abriebtest mit einer Zahnbürste wurde gemessen. Die Meßbedingungen waren folgende: Art der Zahnbürste: Mittel (hergestellt von Sunstar Co., Ltd.), Größe der Probe: 15 mm Länge × 20 mm Breite × 2.5 mm Dicke, Zahl der Proben: 4, Last: 185 g, Zahnputzmittel: Zahnpasta Green Sunstar, Zahl des Bürstens: 30 000. 20

[Beurteilung als künstlicher Zahn]

Beispiele 14 bis 24

Zu 99.9 Gew.-% eines Gemisches der Monomierzusammensetzung der Beispiele 3 bis 13 und PMMA-1 wurden jeweils 0.1 Gew.-% eines Pigments gegeben, gefolgt von Mischen unter Verwendung einer Laborplanetenkugelmühle zur Herstellung einer Zusammensetzung. Nachdem PMMA-1 mit dem Monomer gequollen wurde, wurde die Zusammensetzung in einer T5 zentralen Schneidezahnform für einen steifen Harzvorderzahn "Endula Anterio" (hergestellt von Shofu Co., Ltd.) geformt und gleichzeitig polymerisiert. Eine Gratkorrektur des geformten Zahns wurde durchgeführt, um einen künstlichen Zahn zu erhalten. Der künstliche Zahn war mit einem Zahngrundharz "base resin Urban" (hergestellt von Shofu Co., Ltd.) gebunden, und die Stärke der Bindung zwischen dem Grundharz und dem künstlichen Zahn wurde bestimmt und der wiederholte Schlagfestigkeitstest des künstlichen Zahns durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. 30

Beim Test der Bindungsstärke wurde die Stärke der Bindung zwischen dem Grundharz und dem künstlichen Zahn mit dem in 7.5 des Bindungstests von JIS T6506, Harzzahn, gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. 35

Vergleichsbeispiele 14 bis 17

Unter Verwendung eines Gemisches der in Tabelle 1 aufgeführten Monomierzusammensetzung der Vergleichsbeispiele 2 bis 5 und PMMA-1 wurde jeweils ein künstlicher Zahn wie in den Beispielen 14 bis 24 hergestellt und wie in den Beispielen 14 bis 24 beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. 40

Tabelle 3

	Biegefestigkeit (kgf)	Schlagfestig- keit (Bewertung)
Beispiel 14	22.5	27.6
Beispiel 15	24.5	26.9
Beispiel 16	22.5	27.5
Beispiel 17	24.5	28.4
Beispiel 18	23.6	27.5
Beispiel 19	25.0	27.0
Beispiel 20	24.5	27.6
Beispiel 21	23.0	27.4
Beispiel 22	24.5	28.5
Beispiel 23	24.3	27.5
Beispiel 24	24.6	27.0
Vergleichsbeispiel 14	20.5	17.5
Vergleichsbeispiel 15	21.5	18.5
Vergleichsbeispiel 16	21.3	18.5
Vergleichsbeispiel 17	22.5	22.0
JIS-Wert	11.0 oder mehr	-
Im Handel erhältliches Produkt (Harzzahn, hergestellt von Shofu Co., Ltd.)	15.1	21.3

[Bewertungsverfahren des künstlichen Zahns]

Bindungstest

Die Stärke der Bindung (Verklebung) zwischen dem künstlichen Zahn und dem Harzmaterial für die Zahngrundlage wurde mit dem in 7.5 (Bindungstest) von JIS T6506 (Harzzahn) definierten Verfahren gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Der Zahnschmelzteil der Schneidezähne an der Zungenseite des mit dem in 7.5 (Bindungstest) von JIS T6506 (Harzzahn) definierten Verfahren hergestellten künstlichen Zahns wurde vertikal zur Hauptachse geschnitten und ein rostfreier Stahlstab mit einem Durchmesser von 1 mm wiederholt auf den Mittelteil von einer Höhe von 10 mm fallengelassen. Dann wurde die Schlagfestigkeit des künstlichen Zahns durch die Zahl des Fallenlassens und das Fallgewicht bestimmt. Das Verfahren der Berechnung der Einstufungen ist nachstehend aufgeführt.

Erste Last und Zahl der Lasten (100 g × 1000 mal)
Zweite Last und Zahl der Lasten (150 g × 1000 mal)
Dritte Last und Zahl der Lasten (200 g × 1000 mal)

In bezug auf die Berechnung der Schlagfestigkeit wurde die Gesamtmenge der erhaltenen numerischen Werte durch Teilen der Zahl der Schläge in jedem Stadium durch 100 als Einstufung verwendet. Zum Beispiel beträgt die maximale Schlagfestigkeit $(1000/100 + 1000/100 + 1000/100 = 30)$, wenn der künstliche Zahn nach jeweils 1000mal Wiederholen des Schlags unter einer Last von 100, 150 und 200 g nicht bricht.

[Bewertung der Formverarbeitbarkeit (Formbarkeit) des künstlichen Zahns]

Beispiele 25 bis 27

Unter Verwendung einer Vorderzahnform (T5 zentraler Schneidezahn) für einen steifen Harzzahn "Endula" (hergestellt von Shofu Co., Ltd.) wurden die in den Beispielen 3, 6 und 9 erhaltenen Gemische jeweils einem Formtest unterzogen. In bezug auf das Formverfahren wurde das Gemisch im Zahnschmelzteil verwendet und ein Gemisch aus MMA und PMMA in sowohl den Zahnbein- als auch Grundteilen verwendet, das heißt ein Dreischichtformen wurde durchge-

führt. Das Formen wurde im Zahnschmelzteil, Zahnbeinteil und Grundteil in der Reihenfolge durchgeführt. Die Formbarkeit wurde durch Untersuchen der Bildung von Rissen und weißer Trübung des Zahnschmelzteils, sowie der Bindung zwischen dem Zahnschmelzteil und Zahnbeinteil unter Ändern der Temperatur des Formens des Zahnschmelzteils untersucht. Als Ergebnis war die Formbarkeit ausgezeichnet. Die Formbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Im Bindungstest wurde die Bindung zwischen dem Zahnschmelzteil und Zahnbeinteil durch den wiederholten Schlagtest des künstlichen Zahns bestätigt. Ein wiederholter Schlagtest des künstlichen Zahns wurde ebenfalls durchgeführt. Die Messung wurde nach Lagerung in Wasser bei 50°C für 7 Tage durchgeführt.

Vergleichsbeispiele 18 bis 21

Unter Verwendung des in den Vergleichsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen Gemisches wurde jeweils ein künstlicher Zahn wie in den Beispielen 25 bis 27 hergestellt und wie in den Beispielen 25 bis 27 beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Formbedingungen			Formbarkeit (Verhältnis der Zahl der defekten Formlinge zur Zahl der Formlinge)	
	E	D	B	Zahl der Zähne, bei denen ein Bruch oder eine weiße Trübung auftrat	Zahl der Zähne, bei denen ein Defekt in der Bindung auftrat
Beispiel 25	70°C-5 min	70°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	75°C-5 min	75°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	80°C-5 min	80°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	85°C-5 min	85°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	90°C-5 min	90°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
Beispiel 26	70°C-5 min	70°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	75°C-5 min	75°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	80°C-5 min	80°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	85°C-5 min	85°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	90°C-5 min	90°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
Beispiel 27	70°C-5 min	70°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	75°C-5 min	75°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	80°C-5 min	80°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	85°C-5 min	85°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
	90°C-5 min	90°C-5 min	135°C-10 min	0/28	0/28
Vergleichsbeispiel 18	70°C-5 min	70°C-5 min	135°C-10 min	9/28	0/28
	75°C-5 min	75°C-5 min	135°C-10 min	7/28	0/28
	80°C-5 min	80°C-5 min	135°C-10 min	4/28	3/28
	85°C-5 min	85°C-5 min	135°C-10 min	5/28	4/28
	90°C-5 min	90°C-5 min	135°C-10 min	9/28	13/28
Vergleichsbeispiel 19	70°C-5 min	70°C-5 min	135°C-10 min	9/28	0/28
	75°C-5 min	75°C-5 min	135°C-10 min	8/28	0/28
	80°C-5 min	80°C-5 min	135°C-10 min	2/28	6/28
	85°C-5 min	85°C-5 min	135°C-10 min	4/28	4/28
	90°C-5 min	90°C-5 min	135°C-10 min	8/28	14/28
Vergleichsbeispiel 20	70°C-5 min	70°C-5 min	135°C-10 min	6/28	0/28
	75°C-5 min	75°C-5 min	135°C-10 min	8/28	0/28
	80°C-5 min	80°C-5 min	135°C-10 min	5/28	3/28
	85°C-5 min	85°C-5 min	135°C-10 min	4/28	4/28
	90°C-5 min	90°C-5 min	135°C-10 min	7/28	11/28
Vergleichsbeispiel 21	70°C-5 min	70°C-5 min	135°C-10 min	5/28	0/28
	75°C-5 min	75°C-5 min	135°C-10 min	5/28	0/28
	80°C-5 min	80°C-5 min	135°C-10 min	3/28	4/28
	85°C-5 min	85°C-5 min	135°C-10 min	3/28	4/28
	90°C-5 min	90°C-5 min	135°C-10 min	4/28	8/28

Abkürzungen in Tabelle 4

E: Zahnschmelzteil

D: Zahnbeinteil

B: Grundteil

[Beurteilung des Zahnkronenrestaurationsmaterials]

Beispiel 28

SM-1 oder SM-2 (75.0 Gew.-%) wurde mit MMA (25.0 Gew.-%) gemischt. Zum Gemisch wurden 1.4 Gew.-% Methacrylsäuredimethylaminoethylester und 0.7 Gew.-% Campherchinon gegeben, um eine Monomerzusammensetzung zu

erhalten. Dann wurden 80.0 Gew.-% der erhaltenen Monomierzusammensetzung mit 19.9 Gew.-% PMMA-1 und 0.1 Gew.-% Pigment unter Verwendung des gleichen Mischers wie in Beispiel 3 gemischt.

Nachdem PMMA-1 mit der Monomierzusammensetzung gequollen war, wurde die Zusammensetzung in eine Vorderzahnform (T5 zentraler Scheideeckzahn) für einen steifen Harzzahn "Endula" (hergestellt von Shofu Co., Ltd.) unter 20 bis 80 kgf/cm² für 5 bis 10 Minuten gepreßt. Nach Pressen wurde die obere Form entfernt und sichtbares Licht vom oberen Teil für 120 Sekunden eingestrahlt, um eine Schale herzustellen. Die erhaltene Schale wurde gemäß dem üblichen Zahnverfahren an einen Stützzahn gebunden. Sowohl ästhetisches Aussehen als auch Bindungseigenschaft waren ausgezeichnet.

[Herstellung einer homogenen Zusammensetzung, die ein Poly(alkyl(meth)acrylat) und ein Urethan(meth)acrylat enthält]

(1) Homogene Zusammensetzung 1 (B-1)

2-HEMA (260.3 g, 2 mol) wurde in einen mit einem Rührblatt ausgestatteten Glaskolben eingebracht und dann unter Einblasen von Stickstoffgas auf 40 bis 50°C erhitzt. Unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 80 Upm wurden 5.2 g PMMA allmählich innerhalb 3 bis 5 Stunden zugegeben und vollständig gequollen und gelöst. Zur entstandenen Lösung wurden 110 mg Dibutylzinndilaurat gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Einblasen des Stickstoffgases abgebrochen und die Atmosphäre im Kolben durch Sauerstoff ersetzt. Unter Durchblasen von Sauerstoffgas wurde TMDI (210.3 g, 1 mol) innerhalb 2 Stunden zugetropft. Nach vollständigem Zutropfen wurde das Gemisch auf 70 ± 1°C erhitzt und die Additionsreaktion fortgesetzt, bis alle Isocyanatgruppen umgesetzt waren, wobei eine härtbare Zusammensetzung (nachstehend "B-1" abgekürzt) erhalten wurde. Der Reaktionsendpunkt wurde mit dem Isocyanatäquivalenttitrationsverfahren bestimmt. Die Ausbeute betrug 98.6%.

Der Reaktionsendpunkt gemäß dem Isocyanatäquivalenttitrationsverfahren wurde mit folgendem Verfahren gemessen. (1) Genaues Abwiegen von 3 g einer Probe und Überführen in einen konischen Kolben mit einem Glasstopfen. (2) Zugabe von genau 50 ml Di-n-butylaminlösung zur Probe und 15 Minuten Stehenlassen. (3) Nach Zugabe von 20 ml Isopropylalkohol erster Reinheit, Zugabe von 3 bis 4 Tropfen eines Bromcresolgrün-Indikators (Zugabe von 1.5 ml einer N/10 Natriumhydroxidlösung zu 0.1 g Bromcresolgrün, ausreichendes Mahlen, um das Bromcresolgrün zu lösen und Zugabe von Wasser auf 100 ml) und ausreichend Mischen. (4) Dann Titrieren mit N/2 Salzsäure. Um den Endpunkt Zugabe von N/2 Salzsäure tropfenweise und Fortsetzen der Titration unter Schütteln der Lösung bei jeder Tropfenzugabe. Der Punkt, bei dem eine blaue oder bläulichviolette Farbe verschwindet und die gebildete gelbe Farbe mindestens 15 Sekunden bleibt, wird als Endpunkt genommen. Bei diesem Test wird ein Blindtest unter den gleichen Bedingungen durchgeführt.

$$\text{Isocyanatäquivalent} = \frac{(B - A) \times f}{2 \times S}$$

wobei

A: Menge (ml) einer N/2 Salzsäure-Standardlösung, die bei einem Versuch verwendet wurde, genau

B: Menge (ml) einer bei einem Blindtest verwendeten N/2 Salzsäure-Standardlösung

f: Faktor einer N/2 Salzsäure-Standardlösung

S: Menge (g) einer entnommenen Probe

(2) Homogene Zusammensetzung 2 (B-2)

Wie in B-1 beschrieben, außer daß die Menge an PMMA auf 9.4 g geändert wurde, wurde eine Zusammensetzung (nachstehend als "B-2" abgekürzt) erhalten (Ausbeute 99.5%).

(3) Homogene Zusammensetzung 3 (B-3)

Wie in B-1 beschrieben, außer daß 5.2 g PEMA statt PMMA verwendet wurde, wurde eine Zusammensetzung (nachstehend als "B-3" abgekürzt) erhalten (Ausbeute 99%).

(4) Homogene Zusammensetzung 4 (B-4)

Wie in B-3 beschrieben, außer daß 9.4 g PEMA verwendet wurden, wurde eine Zusammensetzung (nachstehend als "B-4" abgekürzt) erhalten (Ausbeute 98%).

(5) Homogene Zusammensetzung 5 (B-5)

TMDI (210.3 g, 1 mol) wurde in einen mit einem Rührblatt ausgestatteten Glaskolben eingebracht und dann unter Einblasen von Stickstoffgas auf 40 bis 50°C erhitzt. Unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 80 Upm wurden 9.4 g PEMA in mehreren Portionen innerhalb 3 bis 5 Stunden zugegeben und vollständig gequollen/gelöst.

Zur entstandenen Lösung wurden 110 mg Dibutylzinndilaurat gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Einblasen des Stickstoffgases abgebrochen und die Atmosphäre im Kolben durch Sauerstoff ersetzt. Unter Durchleiten von Sauerstoffgas wurde 2-HEMA (260.3 g, 2 mol) innerhalb 2 Stunden zugetropft. Nach vollständigem Zutropfen wurde das Gemisch auf 70 ± 1°C erhitzt und die Additionsreaktion fortgesetzt, bis alle Isocyanatgruppen umgesetzt waren. Der

Reaktionsendpunkt wurde durch FT-IR und Isocyanatäquivalenttitrationsverfahren bestätigt, wobei eine homogene Zusammensetzung erhalten wurde, die ein Poly(alkylmethacrylat) und ein Urethan(meth)acrylat enthält, (nachstehend als "B-5" abgekürzt) (Ausbeute 98,2%).

5

(6) Homogene Zusammensetzung 6 (B-6)

Wie in B-5 beschrieben, außer daß 47 g PEMA verwendet wurden, wurde eine Zusammensetzung (nachstehend als "B-6" abgekürzt) erhalten (Ausbeute 98%).

10

(7) Homogene Zusammensetzung 7 (B-7)

HMDI (168,20 g, 1 mol) wurde in einen mit einem Rührblatt ausgestatteten Glaskolben eingebracht und dann unter Einblasen von Stickstoffgas auf 40 bis 50°C erhitzt. Unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 80 Upm wurden 10 g PEMA in mehreren Portionen innerhalb 3 bis 5 Stunden zugegeben und vollständig gequollen/gelöst. Zur entstandenen Lösung wurden 110 mg Dibutylzinndilaurat gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Einblasen des Stickstoffgases abgebrochen und die Atmosphäre im Kolben durch Sauerstoff ersetzt. Unter Durchleiten von Sauerstoffgas wurde 2-HFPA (444,5 g, 2 mol) innerhalb 2 Stunden zugetropft. Nach vollständigem Zutropfen wurde das Gemisch auf $50 \pm 1^\circ\text{C}$ erhitzt und die Additionsreaktion fortgesetzt, bis alle Isocyanatgruppen umgesetzt waren, wobei 1,6-Bis[(2-phenoxy-2'-acryloxy)isopropylloxycarbonylamino]hexan (nachstehend als "UDA" abgekürzt) erhalten wurde. Der Reaktionsendpunkt wurde durch FT-IR und Isocyanatäquivalenttitrationsverfahren bestätigt, wobei eine homogene Zusammensetzung erhalten wurde, die ein Poly(alkyl(meth)acrylat) und ein Urethan(meth)acrylat enthält, (nachstehend als "B-7" abgekürzt).

25

(8) Homogene Zusammensetzung 8 (B-8)

HMDI (504,6 g, 3 mol) wurde in einen mit einem Rührblatt ausgestatteten Glaskolben eingebracht und dann unter Einblasen von Stickstoffgas auf 40 bis 50°C erhitzt.

Unter Rühren mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 80 Upm wurden 9 g PEMA in mehreren Portionen innerhalb 3 bis 5 Stunden zugegeben und vollständig gequollen/gelöst.

30

Zur entstandenen Lösung wurden 10 mg Dibutylzinndilaurat gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Einblasen des Stickstoffgases abgebrochen und die Atmosphäre im Kolben durch Sauerstoff ersetzt. Unter Durchleiten von Sauerstoffgas wurde Trimethylolpropan (nachstehend als "TMP" abgekürzt) (134,18 g, 1 mol) innerhalb 2 Stunden zugetropft. Nach vollständigem Zutropfen wurde das Gemisch auf $50 \pm 1^\circ\text{C}$ erhitzt und die Additionsreaktion zwischen einem Isocyanat von HMDI und TMP durchgeführt.

35

Nach vollständiger Additionsreaktion wurden 110 mg Dibutylzinndilaurat zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde 2-HFPA (666,75 g, 3 mol) innerhalb 2 Stunden zugetropft. Nach vollständigem Zutropfen wurde das Gemisch auf $70 \pm 1^\circ\text{C}$ erhitzt und die Additionsreaktion fortgesetzt, bis alle Isocyanatgruppen umgesetzt waren, wobei ein trifunktionelles Urethanacrylatoligomer 1,1,1-Tri[6[(1-acryloxy-3-phenoxy)isopropylloxycarbonylamino]hexylcarbamoyloxymethyl]propan (nachstehend als "URO" abgekürzt) erhalten wurde. Der Reaktionsendpunkt wurde durch FT-IR und Isocyanatäquivalenttitrationsverfahren bestätigt, wobei eine homogene Zusammensetzung erhalten wurde, die ein Poly(alkyl(meth)acrylat) und ein Urethan(meth)acrylat enthält, (nachstehend als "B-8" abgekürzt) (Ausbeute 98,5%).

40

Die homogenen Zusammensetzungen B-1 bis B-8 wurden jeweils durch Messen jeder charakteristischen Absorption unter Verwendung von FT-IR (FT-300) (hergestellt von Horiba, Ltd.) und Messen des durchschnittlichen Molekulargewichts und der Retentionszeit des Polymers, sowie der des Urethanmonomers, unter Verwendung von GPC bestätigt.

45

Beispiele der Formulierung für den Zahnschmelzteil

Beispiel 29-30

50

Das erhaltene gleichförmig dispergierte Siliciumdioxid (a) (SM-1 oder SM-2), Monomere (b) (MMA und TMPT) und Benzoylperoxide (als BPO bezeichnet) wurden in den in Tabelle 5 aufgeführten Verhältnissen zusammen mit einer kleinen Menge Farbstoffen gemischt. Das Gemisch wurde in einem Exsikkator entgast und die Atmosphäre durch Stickstoff ersetzt. Das behandelte Gemisch (c) und Poly(methylmethacrylat) (durchschnittliches Molekulargewicht: 1 000 000 und durchschnittliche Teilchengröße: etwa 8 μm , nachstehend als PMMA-1 bezeichnet) wurden gemäß dem in Tabelle 5 aufgeführten Gewichtsverhältnis gemischt.

55

60

65

Tabelle 5

Beispiele	Bestandteile im Zahnschmelzteil (Gew.-Teile)					
	SM ¹⁾		Monomer		BPO	PMMA-1
	SM-1	SM-2	MMA	TMPT		
29	40.0		50.0	10.0	0.6	100.0
30		40.0	50.0	10.0	0.6	100.0

- 1) Mit Silan behandeltes Siliciumdioxid, das gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert ist

Die Verfahren des Mischens des Gemisches (c) und PMMA-1 können z. B. 1) Mischen in einem Mörser, 2) Rühren in einem Behälter und 3) Mahlen in einer Kugelmühle sein. Bei diesen Beispielen wurde das Mischen mit einer Planetenkugelmühle für Experimente P-5 (erhältlich von - Frits Japan K.K. -) durchgeführt. Das Mischverhältnis betrug das Gemisch (c) 15 g und PMMA-1 15 g bei Raumtemperatur und bei 100 Upm für 60 Minuten und unter Verwendung von 4 Steinen (10 mm Durchmesser).

Beispiele der Formulierung des Zahnbeinteils

Beispiele 31-40

(e) Die homogene Zusammensetzung des Polymers (c) und Urethan(meth)acrylat (B-1-B-10), polymerisierte Monomere (b) (MMA und TMPT) und Benzoylperoxid (BPO) wurden im Verhältnis von Tabelle 6 zusammen mit Farbstoffen gemischt. Das Gemisch wurde in einem Exsikkator entgast und die Atmosphäre durch Stickstoffgas ersetzt. Das Gemisch wurde dann mit vorstehendem PMMA-1 im Gewichtsverhältnis von Tabelle 6 gemischt.

Das Gemisch und PMMA-1 wurden wie in den Beispielen 29 und 30 gemischt.

Tabelle 6

Beispiele	Bestandteile im Zahnbeinteil (Gew.-Teile)						
	B 1 ~ B 10 ²⁾		Monomer			BPO	PMMA-1
	Art	Gehalt	MMA	TMPT	EG		
31	B 1	40.0	50.0	10.0	—	0.6	100.0
32	B 2	40.0	50.0	7.5	2.5	0.6	100.0
33	B 3	40.0	50.0	10.0	—	0.6	100.0
34	B 4	40.0	50.0	10.0	—	0.6	100.0
35	B 5	40.0	50.0	10.0	—	0.6	100.0
36	B 6	40.0	50.0	7.5	2.5	0.6	100.0
37	B 7	40.0	50.0	10.0	—	0.6	100.0
38	B 8	40.0	50.0	10.0	—	0.6	100.0
39	B 9	40.0	50.0	2.5	7.5	0.6	100.0
40	B 10	40.0	50.0	10.0	—	0.6	100.0

- 2) Härtbare Zusammensetzung, in der Urethan(meth)acrylat, das weder Löslichkeit noch Quelleigenschaften gegenüber Poly(alkyl(meth)acrylat) zeigt, homogen mit Poly(alkyl(meth)acrylat) gemischt ist.

Beispiele der Formulierung für den Grundteil

Das Monomer (b) MMA 4.875 g und EG 0.125 g, BPO (d) 0.025 g und Poly(methyl(meth)acrylat) 10.0 g (durchschnittliches Molekulargewicht 800 000, durchschnittliche Teilchengröße 40 µm und als PMMA-2 bezeichnet) wurden gemischt.

5 Künstliche Zähne wurden unter Verwendung der Zusammensetzungen für den Zahnschmelzteil der Beispiele 29-30, der Zusammensetzungen für den Zahnbeinteil der Beispiele 3-12 und der Zusammensetzungen für den Grundteil mit einer C5 zentralen Schneidezahnform für einen harten Harzzahn "Endualanterio" (erhältlich von Shofu) hergestellt.

Das erste Formen wurde durch Polymerisieren der Ausgangssubstanzen für den Zahnschmelzteil unter einem Druck von 750-3000 kgf/cm² bei 60-95°C für 5 Minuten durchgeführt und dann 5 Minuten abgekühlt und das Polymerisieren der Ausgangssubstanzen für den Zahnbeinteil unter 750-3000 kgf/cm² bei 60-95°C für 5 Minuten durchgeführt und dann 5 Minuten abgekühlt und das endgültige Polymerisieren der Ausgangssubstanzen für den Grundteil unter 750 bis 3000 kgf/cm² bei 105 bis 125°C für 5 Minuten durchgeführt, 5 Minuten abgekühlt und dann aus der Form genommen. Die erhaltenen künstlichen Zähne sind ausgezeichnet in der Transparenz und im Aussehen.

15 Nach Polymerisation wurden die künstlichen Zähne 8 Stunden bei 100°C gehärtet. Die erhaltenen Zähne wurde mit einem Harz für eine Gebißbasis (Base Resin Arban, erhältlich von K.K. Shofu) gebunden und die Haftfestigkeit an die Basis und die Schlagbeständigkeit der künstlichen Zähne durch einen wiederholten Test dafür bestimmt.

Beurteilung der künstlichen Zähne

20 Die Haftfestigkeit und die wiederholte Schlagbeständigkeit wurden bestimmt und sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Beispiele	Bestandteile des Zahn- schmelzteils	Bestandteile des Zahn- beintells	Haft- festigkeit		Schlagbe- ständigkeit	
			1	2	1	2
4 1	Bsp. 29	Bsp. 31	24.5	23.6	30	29.5
4 2	Bsp. 29	Bsp. 32	25.6	24.6	28.6	28
4 3	Bsp. 29	Bsp. 33	24.6	24.9	29.5	29
4 4	Bsp. 29	Bsp. 34	25.6	25	30	28.5
4 5	Bsp. 29	Bsp. 35	24.9	25.6	29.5	29.5
4 6	Bsp. 29	Bsp. 36	25.8	25	29.5	29
4 7	Bsp. 29	Bsp. 37	24.9	24.8	30	29
4 8	Bsp. 29	Bsp. 38	26.6	26	28.6	28.5
4 9	Bsp. 29	Bsp. 39	28.9	25	29.5	28.5
5 0	Bsp. 30	Bsp. 40	26.3	26	28.5	29
5 1	Bsp. 30	Bsp. 31	25.6	25	30	28.5
5 2	Bsp. 30	Bsp. 32	25.8	25	30	29
5 3	Bsp. 30	Bsp. 33	25.7	25.8	30	27.9
5 4	Bsp. 30	Bsp. 34	25.8	25.4	29.5	28
5 5	Bsp. 30	Bsp. 35	25.9	25	27.5	26.5
5 6	Bsp. 30	Bsp. 36	25.6	25	29.5	28
5 7	Bsp. 30	Bsp. 37	25.9	25	28.5	27.5
5 8	Bsp. 30	Bsp. 38	26	25.4	29.5	28
5 9	Bsp. 30	Bsp. 39	26.8	25.1	28.5	27
6 0	Bsp. 30	Bsp. 40	24.9	25	28.9	27
Harzzahn von Shofu (im Handel erhältlich)			15.1	12.5	21.3	18.5

3) Einheit: kgf

65 In Tabelle 7 wurde die Haftfestigkeit-1, nachdem das Teststück einen Tag in Wasser mit 50°C gehalten wurde, bestimmt und die Haftfestigkeit-2 bestimmt, nachdem es 7 Tage in Wasser mit 50°C gehalten wurde. Die Schlagfestigkeit-1 war der Wert nach einem Tag bei 50°C und die Schlagfestigkeit-2 war der nach 3000maligem Wiederholen des thermischen Cyclus erhaltene Wert.

Wie aus den Ergebnissen der Beispiele 41-60 deutlich zu erkennen ist, ist die Schlagfestigkeit im Vergleich zu handelsüblichen Produkten verbessert.

Ein aus einer erfindungsgemäßen härtbaren Zahnmasse erhaltener gehärteter Artikel, die das mit Silan behandelte Si-

liciumdioxid, das gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert ist, als Hauptbestandteil umfaßt, weist ausgezeichnete Transparenz, Zähigkeit, Verarbeitbarkeit (Formbarkeit), ästhetisches Aussehen und Verschleißbeständigkeit auf.

Zusätzlich kann ein gehärteter Artikel mit ausgezeichneter Transparenz, Zähigkeit, Verarbeitbarkeit (Formbarkeit), ästhetischem Aussehen und Verschleißbeständigkeit durch gleichzeitige Verwendung des Poly(alkyl(meth)acrylats) und polymerisierbaren Monomers erhalten werden und ist besonders als künstlicher Zahn und als Zahnkronenrestaurationsmaterial geeignet.

Patentansprüche

1. Härtbare Zahnmasse, umfassend ein mit Silan behandeltes Siliciumdioxid, das gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert ist, (gleichförmig dispergiertes Siliciumdioxid (a)), das durch Behandeln eines kolloidalen Siliciumdioxids mit einer durchschnittlichen primären Teilchengröße von 1 bis 85 nm mit mindestens einer Silanverbindung der Formel (1) erhalten wird:

10
- $Y_nSiX_{4-n} \quad (1)$

15
- in der Y ein Kohlenwasserstoffrest oder ein reaktiver Rest ist, der einen polymerisierbaren Vinylrest enthält; X ein hydrolysierbarer Rest ist; und n eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3 ist, und gleichförmig in Urethan(meth)acrylat dispergiert ist.
2. Härtbare Zahnmasse nach Anspruch 1, in der das gleichförmig dispergierte Siliciumdioxid (a) im wesentlichen aus 29–69 Gew.-% Urethan(meth)acrylat, 10–70 Gew.-% kolloidalem Siliciumdioxid und 1–30 Gew.-% Silanverbindungen besteht.

20
3. Härtbare Zahnmasse nach Anspruch 1 oder 2, in der das Urethan(meth)acrylat zwei oder mehrere Urethangruppen und zwei oder mehrere Acryloylgruppen und/oder Methacryloylgruppen in einem Molekül enthält.
4. Härtbare Zahnmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend 34–68 Gew.-% des gleichförmig dispergierten Siliciumdioxids (a), 17–51 Gew.-% polymerisierbares Monomer (b), 15–20 Gew.-% Poly(alkyl(meth)acrylat) (c) und zusätzlich 0. 1–3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a), (b) und (c), Polymerisationsinitiator (d).

25
5. Material für einen Zahn oder eine Zahnkronenrestauration, erhalten aus der härtbaren Zahnmasse nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 und 4.

30
6. Künstlicher Zahn mit drei Teilen, bestehend aus:

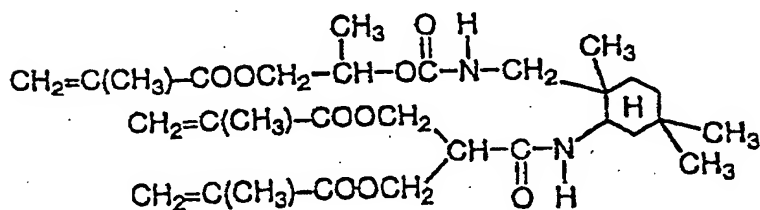
(A) einem Zahnschmelzteil, umfassend (a) gleichförmig dispergiertes Siliciumdioxid nach Anspruch 1, (b) polymerisierbare Monomere, (c) Poly(alkyl(meth)acrylate) und (d) Polymerisationsinitiator,

(B) einem Zahnbeinteil, umfassend die vorstehenden Bestandteile (b), (c), (d) und (e) homogenen Zusammensetzungen, in denen die Poly(alkyl(meth)acrylate) (c) und Urethan(meth)acrylate homogen gemischt sind, und

(C) einem Grundteil, umfassend die vorstehenden Bestandteile (b), (c) und (d).

35
7. Künstlicher Zahn nach Anspruch 6, in der das Urethan(meth)acrylat aus 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxo-5,12-diazaheptadecan-1,16-dioldimethacrylat (UDMA), 1,6-Bis[(2-phenoxy-2'-acryloxy)isopropoxy]carbonylamino]hexan (UDA), 1,1,1-Tri[6[(1-acryloxy-3-phenoxy)isopropoxy]carbonylamino]hexylcarbonyloxymethyl]propan (URO), Verbindungen der Formel ausgewählt ist:

40



- 22

- Leerseite -

Fig. 1

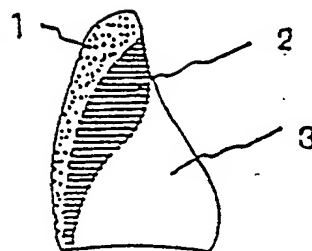


Fig. 2

